WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENIUM

Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 5:

C11D 3/33, 3/20

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer:

WO 93/23515

A1

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:

25. November 1993 (25.11.93)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP93/01149

(22) Internationales Anmeldedatum:

11. Mai 1993 (11.05.93)

(81) Bestimmungsstaaten: JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU-MC, NL,

Veröffentlicht

(30) Prioritätsdaten:

P 42 16 363.3

18. Mai 1992 (18.05.92)

DE

Mit internationalem Recherchenbericht.

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HEN-KEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstraße 67, D-4000 Düsseldorf 13 (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BLUM, Helmut [DE/DE]; Bertha-von-Suttner-Straße 30, D-4000 Düsseldorf 13 (DE). ERPENBACH, Siglinde [DE/DE]; Neusser Stra-Be 20, D-4005 Meerbusch 1 (DE). HENSEN, Hermann [DE/DE]; Rathmacherweg 13, D-5657 Haan (DE). SEI-PEL, Werner [DE/DE]; Hofstraße 29, D-4010 Hilden

(54) Title: PROCESS FOR STABILIZING THE COLOUR OF SURFACTANTS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR FARBSTABILISIERUNG VON TENSIDEN

(57) Abstract

Surfactants may be stabilized against discolouring by adding thereto an inhibitor having the formula (I), in which R1 and R3 represent independently from each other hydrogen or a carboxyl group; R2 stands for hydrogen or a CH2COOH group; R4 stands for a carboxyl, hydroxyl, CH(OH)COOH or (CHOH)5H group and n and m are 0 or 1 independently from each

(57) Zusammenfassung

Tenside lassen sich gegen Verfärbungen stabilisieren, indem man ihnen einen Inhibitor der Formel (I) zusetzt, in der R1 und R³ unabhängig voneinander für Wasserstoff oder eine Carboxylgruppe, R² für Wasserstoff oder eine CH₂COOH-Gruppe, R4 für eine Carboxyl-, Hydroxyl-, CH(OH)COOH- oder (CHOH)5H-Gruppe sowie n und m unabhängig für 0 oder 1 steht.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

	Österneich	•		MR	Mauritanien
AT	· -	FR	Frankreich	MW	Malawi
ΑIJ	Australien	GA	Qabon	NL	Niederlande
BB	Barbados	GB.	Vereinigtes Königreich	ND	Norwegen
BE	Belgien			NZ	Neusceland
BF	Burkina Faso	GN-	Guinca	PL	Polen
BG	Bulgarien	GR	Gricchenland	PT	Portugal
BJ	Benin	HU	Ungam		Rumānien
BR	Brasilien	` IE	friand	RQ	
CA	Kanada	17	Italien :	RU	Russische Föderation
_	Zentrale Afrikanische Republik	JĖ	Japan	SD	Sudan
CF.		KP	Demokratische Volksrepublik Korca	SE	Schweden
œ	Kongo	KR	Republik Korea	SK	Slowakischen Republik
CH	Schweiz	KZ	Kosachstan	SN	Senegal
a	Côte d'Ivoire		Lichtenstein	SU	Soviet Union
ĊМ	Kamerun	u		TD	Techad
CS	Tschechoslowakei	LK	Sri Lanka	TG	Togo
CZ	Tschechlschen Republik	LU	Luxemburg		Ukraine
DE	Deutschland	MC	Monaco	UA	Versinigte Staaten von Amerika
DK	Dänemark	. MC	Madagaskar	US	
_	Spanien	Mì.	Mali	VN	Victnam
ES	Spanies Eigenberg	MN	Mongolci		

1

Verfahren zur Farbstabilisierung von Tensiden

Gebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Farbstabilisierung von Tensiden, bei dem man ihnen ausgesuchte Inhibitoren zusetzt.

Stand der Technik

Tenside, wie beispielsweise Fettalkoholethersulfate dienen u.a. zur Herstellung von Wasch-, Spül- und Reinigungsmitteln sowie Produkten der Haar- und Körperpflege. Kommen diese Produkte als Rohstoffe in den Handel, werden sie vor einer weiteren Verwendung üblicherweise durch Zusatz von Alkalien auf einen pH-Wert von 7 bis 9 eingestellt. Als Folge der Herstellungsverfahren, z. B. der Sulfierung mit Chlorsulfonsüure, die stets Spuren von Risen enthält, sowie durch Kontamination während Transport und Lagerung, weisen derartige Tenside stets einen geringen Gehalt an Eisenionen auf. Da diese als Autoxidationspromotoren wirken, führt eine Eisenbelastung zur Bildung unerwünschter und häufig farbverursachender Oxidationsprodukte. Bei höheren pH-Werten kann es ferner zu einer fein-kolloidalen Ausfällung von Eisen-(III)-

hydroxid kommen, die eine Weiterverarbeitung der Tenside hin zu Endformulierungen erschwert, wenn nicht gar unmöglich macht.

In der Vergangenheit hat es nicht an Versuchen gemangelt, Tenside gegenüber Verfärbungen zu stabilisieren. Es hat sich jedoch erwiesen, daß übliche Komplexierungs- bzw. Chelatisierungsmittel für Eisenionen nicht den gewünschten Erfolg zeigen. Als einen potentiell wirksamen Inhibitor wurde zwar Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA) gefunden, infolge der nicht zufriedenstellenden biologischen Endabbaubarkeit kommt der Einsatz dieses Stoffes jedoch nur eingeschränkt in Betracht.

Die Aufgabe der Erfindung bestand somit darin, neue Stabilisatoren für Tenside zu entwickeln, die frei von den geschilderten Nachteilen sind.

Beschreibung der Erfindung

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Stabilisierung von Tensiden, bei dem man ihnen Inhibitoren der Formel (I) zusetzt,

$$R^{1}$$
 R^{3}

| | |

 $HOOC-(CH_{2})_{n}-CH-N-CH-(CH_{2})_{m}-R^{4}$ _ (I)

 R^{2}

in der

- R¹ und R³ unabhängig voneinander für Wasserstoff oder eine Carboxylgruppe,
- R2 für Wasserstoff oder eine CH2COOH-Gruppe,
- R⁴ für eine Carboxyl-, Hydroxyl-, CH(OH)COOH- oder (CHOH)5H-Gruppe sowie
- n und m unabhängig für O oder 1

steht.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß schon der Zusatz kleiner Mengen der genannten Inhibitoren anionische, nichtionische und/oder amphotere bzw. zwitterionische Tenside zuverlässig und dauerhaft gegenüber Verfärbungen stabilisiert. Ein besonderer Vorteil der erfindungsgemäß einzusetzenden Inhibitoren besteht dabei in ihrer ausgezeichneten biologischen Endabbaubarkeit.

Als Tenside kommen wäßrige, anionische, nichtionische und/oder amphotere bzw. zwitterionische Tenside in Betracht, die in Form von Lösungen oder Pasten vorliegen können.

Typische Beispiele anionischer Tenside, die im Sinne des erfindungsgemäßen Verfahrens stabilisiert werden können, sind Alkylbenzolsulfonate, Alkansulfonate, Olefinsulfonate, Alkylethersulfonate, Glycerinethersulfonate, &-Methylestersulfonate, Sulfofettsäuren, Alkylsulfate, Fettalkoholethersulfate, Glycerinethersulfate, Hydroxymischethersulfate, Monoglycerid(ether)sulfate, Fettsäureamid(ether)sulfate, Sulfosuccinate,

Sulfosuccinamate, Sulfotriglyceride, Ethercarbonsäuren, Alkyloligoglucosidsulfate und Alkyl(ether)phosphate.

Beispiele für nichtionische Tenside, die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren stabilisiert werden können, sind Fettalkoholethoxylate, Polyolfettsäureester, Alkyloligoglycoside,
Sorbitanester und Polysorbate, während als amphotere bzw.
zwitterionische Tenside beispielsweise Alkylamidobetaine,
Aminopropionate, Aminoglycinate, Imidazoliniumbetaine und
Sulfobetaine in Betracht kommen.

Bei allen genannten Tensiden handelt es sich um bekannte Stoffe, die nach den einschlägigen Methoden der präparativen organischen Chemie hergestellt werden können. In diesem Zusammenhang sei auf entsprechende Übersichtsarbeiten, beispielsweise J. Falbe (ed) "Surfactants in consumer products", Springer Verlag, 1987, S.54. – 124 oder J. Falbe (ed) "Katalysatoren, Tenside, Schmiermittel", Thieme Verlag, 1978, S.126-149 verwiesen.

Im Sinne des erfindungsgemäßen Verfahrens hat sich die Stabilisierung von wäßrigen Alkylsulfaten bzw. Fettalkoholethersulfaten als besonders wirksam erwiesen. Die Tenside können dabei einen Feststoffgehalt von 5 bis 85, vorzugsweise 25 bis 70 Gew.-% – bezogen auf die Produkte – aufweisen.

Typische Beispiele für Inhibitoren, die im Sinne des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Stabilisierung von Tensiden in Betracht kommen, sind N-(Carboxymethyl)aminobernsteinsäure, N-(1,2-Dicarboxyethyl)asparaginsäure, Nitrilodiessigsäure-3-propionsäure, Glucamin-N,N-diessigsäure, Hydroxyethyliminodi-

H 0204/0205

- 5 -

essigsäure sowie insbesondere N-(1,2-Dicarboxyethyl)glycin, N-(1,2-Dicarboxy-2-hydroxyethyl)asparaginsäure, Isoserin-N,N-diessigsäure und Nitrilotriessigsäure.

Bei den Inhibitoren der Formel (I) handelt es sich ebenfalls um bekannte Stoffe, die nach einschlägigen Verfahren der präparativen organischen Chemie erhältlich sind. So kann beispielsweise N-(1,2-Dicarboxy-2-hydroxyethyl)asparaginsäure durch Ringöffnung von Epoxybernsteinsäure mit Asparaginsäure oder Nitrilodiessigsäure-3-propionsäure durch Umsetzung von Iminodiessigsäure mit Acrylsäure hergestellt werden [DE-A-40 24 552, Henkel]. Zur Herstellung von N-(Caboxymethyl)aminobernsteinsäure sei auf die Offenlegungsschrift DE-A-22 20 295 (Unilever), zur Herstellung von N-(1,2-Dicarboxy-2-hydroxyethyl)-glycin auf die Offenlegungsschrift DE-A-22 41 134 (Hoechst) verwiesen.

Die Inhibitoren können den Tensiden in Mengen von 10 bis 1500, vorzugsweise 100 bis 500 ppm - bezogen auf den Feststoffgehalt der Produkte - zugesetzt werden. Des weiteren hat es sich als besonders vorteilhaft erwiesen, die Tenside auf einen pH-Wert von 7 bis 11, vorzugsweise 7,5 bis 9 einzustellen.

Gewerbliche Anwendbarkeit

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen Tenside sind gegen Verfärbung stabilisiert und eignen sich zur Herstellung von Wasch-, Spül- und Reinigungsmitteln sowie Produkten zur Haar- und Körperpflege, in denen sie in Mengen von 1 bis 90, vorzugsweise 5 bis 50 Gew.-% - bezogen auf die Mittel - enthalten sein können.

Die folgenden Beispiele sollen den Gegenstand der Erfindung näher erläutern, ohne ihn darauf einzuschränken. - 7 -

<u>Beispiele</u>

I) Erfindungsgemäße Inhibitoren

- 1) N-(Carboxymethyl)aminobernsteinsäure
- 2) N-(1,2-Dicarboxyethyl)-asparaginsäure
- 3) N-(1,2-Dicarboxy-2-hydroxyethyl)-glycin
- 4) N-(1,2-Dicarboxy-2-hydroxyethyl)-asparaginsäure
- 5) Nitrilodiessigsäure-3-propionsäure
- 6) Isoserin-N, N-diessigsäure
- 7) Glucamin-N, N-diessigsäure
- 8) Hydroxyethyliminodiessigsäure ·
- 9) Nitrilotriessigsäure (NTA)

Die Struktur der Inhibitoren ergibt sich aus der Zusammenstellung in Tab.1.

II) Vergleichssubstanz

A) Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA)

Tab.1: Eingesetzte Inhibitoren nach Formel (I)

Nr.	n	m	R ¹	R ²	R ³	R ⁴
1	0	1 .	H	H	COOH	COOH
2	1	1	COOH	Ħ	соон	СООН
3	0	0	Ħ	H.	СООН	CH(OH)COOH
4	1	0	COOH	H	СООН	CH(OH)COOH
5	1	0	н	сн2соон	H	COOH
6	0	0	H	сн2соон	H	CH(OH)COOH
7	0	1	н	СН ₂ СООН	н	(СНОН) ₅ Н
8.	0	1	田.	CH ₂ COOH	н	OH
9	0	0	н	сн2соон	н	COOH
		1			·	

III) Anwendungstechnische Beispiele

Beispiele 1 bis 9, Vergleichsbeispiele V 1 und V2

Ein handelsübliches C_{12/14}-Kokosfettalkohol-2EO-ethersulfat-Na-Salz (Texapon(R)N, 26,5 gew.-%ig in Wasser, Fa. Henkel KGaA, Düsseldorf, FRG) wurde mit einem Gehalt an 10 ppm Eisen (in Form von Eisen-(III)-chlorid) sowie gegebenenfalls 150 ppm Inhibitor – jeweils bezogen auf den Feststoffgehalt der Produkte – versetzt. Die Muster wurden in durchsichtigen Flaschen bei Tageslicht und pH = 7 bis 7,5 über einen Zeitraum von 3 Monaten gelagert. Nach Abschluß der Lagerversuche wurden die Farbzahlen der Testprodukte mit Hilfe eines Lovibond-Tintometers bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tab.2 zusammengefaßt:

Tab.2: Inhibierungsgrad der Eisenverfärbung

Bsp.	Inhibitor	Lovibond Farbzahl (gelb)
1	1	0,5
2	2	0,4
3	3	0,1
4	4	0,1
5	5	0,4
6	6	0,1
7	7	0,2
8	8	0,4
9	9	0,1
V 1	ohne	1,0
∇2	A	0,1

Beispiele 10 bis 16; Vergleichsbeispiele V3 bis V5

Das aus den Beispielen 1 bis 9 bekannte Ethersulfat wurde mit 40 ppm Eisen und 150 ppm Inhibitor - jeweils bezogen auf den Feststoffgehalt der Produkte - dotiert und über einen Zeitraum von 21 d bei pH-Werten im Bereich von 8 bis 11 wie zuvor beschrieben gelagert. Die Farbzahlen sind Tab.3 zu entnehmen.

Tab.3: Inhibierungsgrad der Eisenverfärbung (II)

Bsp.	Inhibitor	pH-Bereich	Lovibond-Farbzahl (gelb)	
10	3	8,0- 8,5	1,1	

III) Biologische Abbaubarkeit

Die biologische Abbaubarkeit der untersuchten Inhibitoren wurde gemäß "OECD Screeningtest" (MOST) bzw. "Geschlossenen Flaschentest" (GF) bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tab.4 zusammengefaßt:

Tab. 4: Biologische Abbaubarkeit

Bsp.	Inhibitor	Biologische Abbaubarkeit			
·		MOST (% DOC)	GF (BSB ₃₀ /CSB)		
17	1	-	88		
18	2	-	91		
19	3	98	97		
20	4	89	66		
21	5	99	-		
22	6	> 80	65		
23	7	_	52		
24	8	-	100		
25	9	86	75		
V 6	A	-	3		

Legende: -

= nicht bestimmt

DOC

= demand oxygen carbon

BSB₃₀/CSB = Quotient aus "Biologischem Sauerstoffbedarf" und "Chemischem Sauerstoffbedarf" über den Meßzeitraum 30 d.

<u>Patentansprüche</u>

 Verfahren zur Farbstabilisierung von Tensiden, bei dem man ihnen mindestens einen Farbinhibitor der Formel (I) zusetzt,

$$R^{1}$$
 R^{3}

| | |

 $HOOC-(CH_{2})_{n}-CH-N-CH-(CH_{2})_{n}-R^{4}$
| | |
| R^{2}

in der

- R¹ und R³ unabhängig voneinander für Wasserstoff oder eine Carboxylgruppe,
- R² für Wasserstoff oder eine CH₂COOH-Gruppe,
- R⁴ für eine Carboxyl-, Hydroxyl-, CH(OH)COOH- oder (CHOH)5H-Gruppe sowie
- n und m unabhängig für 0 oder 1

steht.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man anionische Tenside stabilisiert, die ausgewählt sind aus der Gruppe, die von Alkylbenzolsulfonaten, Alkylsulfonaten, Olefinsulfaten, Alkylethersulfonaten, Glycerinethersulfonaten, or-Methylestersulfonaten, Sulfofettsäuren, Alkylsulfaten, Fettalkoholethersulfaten, Glycerinethersulfaten, Hydroxymischethersulfaten, Monoglyceridether)sulfaten, Fettsäureamid-(ether)sulfaten, Sulfosuccinamaten, Sulfotriglyceriden,

Ethercarbonsäuren, Alkyloligoglucosidsulfaten und Alkyloligogl

- 3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man nichtionische Tenside stabilisiert, die ausgewählt sind aus der Gruppe, die von Fettalkoholethoxylaten, Polyolfettsäureestern, Alkyloligoglycosiden, Sorbitanestern und Polysorbaten gebildet wird.
- 4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man amphotere bzw. zwitterionische Tenside stabilisiert, die ausgewählt sind aus der Gruppe, die von Alkylamidobetainen, Aminopropionaten, Aminoglycinaten, Imidazoliniumbetainen und Sulfobetainen sind.
- 5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man wäßrige Tenside stabilisiert, die einen Feststoffgehalt von 5 bis 85 Gew.-% bezogen auf die Produkte aufweisen.
- 6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Inhibitoren N-(1,2-Dicarboxy-2-hydroxyethyl)-glycerin, N-(1,2-Dicarboxy-2-hydroxyethyl)asparagin-säure, Isoserin-N,N-diessigsäure und/oder Nitrilotri-essigsäure einsetzt.
- 7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Inhibitoren in Mengen von 10 bis 1500 ppm bezogen auf den Peststoffgehalt der Produkte einsetzt.

8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Tenside auf einen pH-Wert von 7 bis 11 einstellt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No. PCT/EP 93/01149

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER							
Int.	Int. Cl. 5 C 11 D 3/33, C 11 D 3/20						
	According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC						
	DS SEARCHED cumegiation searched (classification system followed b	w classification symbols)					
Minimum de Int.	h	y Classification symbols)	-				
1116.	CI. CIID						
Documentat	ion searched other than minimum documentation to the	extent that such documents are included in t	ne fields searched				
Electronic da	ta base consulted during the international search (name	of data base and, where practicable, search	terms used)				
C. DOCU	MENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT						
Category*	Citation of document, with indication, where a	ppropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.				
χ	CH, A5, 624 709		1-8				
^	(UNILEVER) 14 August 1981						
	claims; page 3, lines 33-43	3; tables III-VI					
A	DE, A1, 3 625 189	•	1,3,5,6				
•	(COLGATE-PALMOLIVE)	•	, , ,				
	12 February 1987 (12.02.87)) ,					
	the whole document						
A	US, A, 4 560 492 (JOHN D. CURRY et al.) 24 December 1985 (24.12.198 column 1, lines 50-55;	35),	1-6				
	column 7, lines 54-61;						
	column 8, lines 16-41;		·				
	examples; claims 1-9						
Furthe	documents are listed in the continuation of Box C.	See patent family annex.					
"A" docume	categories of cited documents: at defining the general state of the art which is not considered	"I" later document published after the inte- date and not in conflict with the appli- the principle or theory underlying the	cation but cited to understand				
	to be of particular relevance: E" earlier document but published on or after the international filing date: "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be						
L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is step when the document is taken alone cited to establish the publication date of another citation or other							
special r	special reason (as specified) "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is						
means	combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art						
	P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed. "&" document member of the same patent family						
	ctual completion of the international search	Date of mailing of the international sea	rch report				
30	30 July 1993 (30.07.93) 7 September 1993 (07.09.93)						
Name and m	ailing address of the ISA/	Authorized officer					
Europ	ean Patent Office						
Facsimile No		Telephone No.					

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 93/01149

I. KLASS	IFIKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS (be	mehreren Klassifikationssymbolen sind alle a	usn8epeu) _o
Nach de	er Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach de	r nationalen Klassifiketion und der IPC	
Int .CI	5 C 11 D 3/33,C 11 D 3/20		
	ERCHIERTE SACHGEBIETE		
	Recherchierter	Mindestprüfstoff ⁷	
Klassi fikati	onssystem	Klassifikationssymbole	
	5 C 11 D		
lņt .Cl	.		
	Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff unter die recherchier	gehörende Veröffentlichungen, soweit diese ten Sachgebiete fallen ⁸	
			· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·
III, EINSCI	HLÄGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN ⁹		
Art*	Kennzeichnung der Veröffentlichung 11, soweit erforderli	ch unter Angabe der maßgeblichen Teile ¹²	Betr. Anspruch Nr. 13
х	CH, A5, 624 709		1-8
^	(UNILEVER) 14 Augus	t 1981	
.]	(14.08.1981),		
	Ansprüche; Seite 3,		
	Zeilen 33-43; Tabel		
.	VI.		
1	~~~		
A	DE, A1, 3 625 189		1,3,5,
**	(COLGATE-PALMOLIVE)		6
1	12 Februar 1987	· .	,
	(12.02.1987),		
	ganzes Dokument.		1
		•	
A	US, A, 4 560 492		1-6
	(JOHN D. CURRY et a	il.)	
ŀ	24 Dezember 1985		1
1	(24.12.1985),		
	Spalte 1, Zeilen 50)- <u>55</u> ;	
	Spalte 7, Zeilen 54	l-61;	-
"A" Veröf defini "E" Bitere:	re Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen 10: fentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik ert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist s Dokument, das jedoch erst am oder nach dem interna-	"T" Spätere Veröffentlichung, die nach de meldedatum oder dem Prioritätsdatum ist und mit der Anmeldung nicht koll Verständnis des der Erfindung zugn	veröffentlicht worden idlert, sondern nur zum undellegenden Prinzips
	en Anmeldedatum veröffentlicht worden ist	oder der ihr zugrundeliegenden Theori	e angegeben ist
zweife	fentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch elhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröf-	"X" Veröffentlichung von besonderer Bed te Erfindung kann nicht als neu oder a	nutung; die beanspruch- uf erfinderischer Tätig-
fentlic	chungsdatum einer anderen im Recherchenbericht ge- en Verüffentlichung belegt werden soll oder die aus einem	keit beruhend betrachtet werden	,
ander	en besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)	"Y" Veröffentlichung von besonderer Bed te Erfindung kenn nicht als auf erfir	autung; die beanspruch- derischer Tätinkeit ha.
"O" Veröf eine l beziet	fentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, Benurzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen	ruhend betrachtet werden, wenn die einet oder mehreren anderen Verüffer	Veröffentlichung mit
"P" Veröf	fentlichung, die vor dem Internationalen Anmeldeda-	gorie in Verbindung gebracht wird un einen Fachmann naheliegend ist	a arese Aeromonish Int.
turn, 8	sber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffent- worden ist	"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselb	en Patentfamilie ist
	EINIGUNG		
Damm	des Abschlusses der Internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Reche	rchenberichts
•	30 Juli 1993	0 7.09.93	
Interne	tionale Recherchenbehörde	Unterschrift des bevollmächtigten Bedien	iteten
	Europäisches Patentaut	SEIRAFI e.h.	
	Europäisches Patentamt	1	

	SCHLÄGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN (Fortsetzung von Blatt 2) Kennzeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angebe der maßgeblichen Teile	Betr. Anspruch Nr.
Art *	Courtement on Actainmenting many of respiration over tendencing tage	
	Spalte 8, Zeilen 16-41;	
	Beispiele; Ansprüche 1-9.	j
•		
		•
•		·
•		
	 •	
		ł
		Ì
		,
•		
•		•
		·
•		
		1 .
		1
		'
•		
		1
.*		1
•		
	1	
		· ·

zum internationalen Recherchenbericht über die internationale Patents/meldung Nr.

٥

to the International Search Report to the International Patent Application No.

au rapport de recherche inter-national relatif à la demande de brevet international n°

PCT/EP 93/01149 SAE 74531

angeführten Patentdokumente angegeben. Diese Angaben dienen nur zur Unter-richtung und erfolgen ohne Gemähr.

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben. Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Bewähr.

This Annex lists the patent family members relating to the patent documents tited in the above-mentioned international search report. The Office is in no way liable for these particulars which are given merely for the purpose of information.

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents de brevets cités dans le rapport de recherche inter-national visée ci-dessus. Les reseigne-ments fournis sont donnés à titre indica-tif et n'engagent pas la responsibilité de l'Office.

In Recherchenbericht angeführtes Patentdokument Patent document cited in search report Document de brevet cité dans le rapport de recherche	Datum der Veröffentlichung Publication date Date de publication	Mitglied(er) der Patentfamilie Patent family member(s) Membre(s) de la famille de brevets	Datum der Veröffentlichung Publication date Date de publication	
CH A 624709	14-08-81	AT A 9237/76 AT B 362034 BE A1 849540 BR A 7608454 CA A1 1079007 DE A1 2657043 DE C2 2657043 DE A1 454217 FI A 454217 FI B 61714 FR A1 2335593 FR B1 2335593 FR B1 2335593 FR B1 2335593 FR B1 235593 FR B1 235593 FR B1 1565807 IT A2 5200520 NL A 184483 NL B 184483 NL B 184483 NU A 1842870 NU B 146244 NU A 182870 PT A 7614231 NU B 146244 NU A 182870 PT A 7617500 A19557	15-09-80 27-04-81 17-06-77 13-12-77 10-08-80 23-06-77 16-08-90 19-06-77 01-03-78 19-06-77 31-05-82 15-07-77 09-03-79 23-04-80 02-06-77 01-03-89 01-08-89 01-08-89 21-06-77 18-05-82 25-08-82 25-08-82 25-08-82 25-08-77 19-05-82 20-06-78 01-10-78 20-09-82 30-12-82 10-10-78	
DE A1 3625189	12-02-87	US A 4769168 AT A 2054/86 AU A1 60738/86 AU A1 60738/86 AU B2 590894 BE A1 905217 BR A 8603676 CA A1 1293903 CH A 671234 DK A0 3732/86 DK A 3732/86 DK B1 166783 EG AF 2000833 FR A1 2178754 GB A1 2178754 GB A1 2178754 GB A2 2178754 GB A2 2178754 GB A2 2178754 GB A3 2178754 GB A1 2178754 CA 86048360 IL A1 166259 IL A1 166259 IL A0 166259 IL A0 166259 IL A0 863143 IL A0 863143 ND A 8601996 ND A 869239 ND A 169239 ND A 216984 PH A 23487	06-09-88 15-07-93 12-02-87 23-11-89 04-02-87 10-03-87 07-01-92 15-08-86 06-02-87 12-07-93 30-08-92 16-02-87 18-02-87 18-02-87 18-02-87 18-09-89 06-03-87 05-11-90 31-03-90 05-08-86 05-01-90 05-08-87 06-03-87 06-03-87 06-03-87 06-03-87 06-02-87 18-01-90 01-08-87 06-02-92 27-05-92 28-06-89	

			PTT ABOAB CAAOAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAA	83121 83121 8603265 8603265 468395 725/92 150/86 8618857 4690771 8605635 67/86	01-09-86 24-01-88 31-07-86 06-02-87 11-01-93 06-05-93 02-10-92 16-09-87 10-09-87 30-03-88 29-04-88	
US A	4560492	24-12-85	CA A1 EP A2 EP A3 GR A JP A2	1278730 181025 181025 852652 61166896	08-01-91 14-05-86 13-12-89 07-02-86 28-07-86	

۵

t È